

REC'D 21 JAN 2000

WIPO

PCT

PCT/JP99/05819

EU

日 本 国 特 許 庁

30.11.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月22日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第318333号

出 願 人

Applicant(s):

株式会社コスモ総合研究所
コスモ石油株式会社

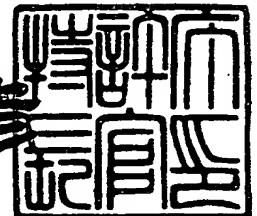
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3091446

【書類名】 特許願

【整理番号】 10198014

【提出日】 平成10年10月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07D341/00

【発明の名称】 環状フェノール硫化物金属錯体及び過酸化水素の分析方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市津島西坂1丁目2-27

 【氏名】 尾堂 順一

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県広島市南区大須賀町17番5号 シャンボール広
交607号室

 【氏名】 河原 宣子

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区人來田1-12-6

 【氏名】 宮野 壮太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内亀岡町68番地亀岡住宅第一地
区1-14

 【氏名】 壹岐 伸彦

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区松稜2-15-5

 【氏名】 諸橋 直弥

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コスモ総合
研究所 研究開発センター内

 【氏名】 竹矢 晴彦

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1134-2 株式会社コスモ総合
研究所 研究開発センター内

【氏名】 宮成 節子

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1134-2 株式会社コスモ総合
研究所 研究開発センター内

【氏名】 熊谷 仁志

【特許出願人】

【識別番号】 000130189

【氏名又は名称】 株式会社コスモ総合研究所

【代表者】 安永 敬明

【特許出願人】

【識別番号】 000105567

【氏名又は名称】 コスモ石油株式会社

【代表者】 岡部 敬一郎

【代理人】

【識別番号】 100095599

【弁理士】

【氏名又は名称】 折口 信五

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9207516

【包括委任状番号】 9300880

【書類名】 明細書

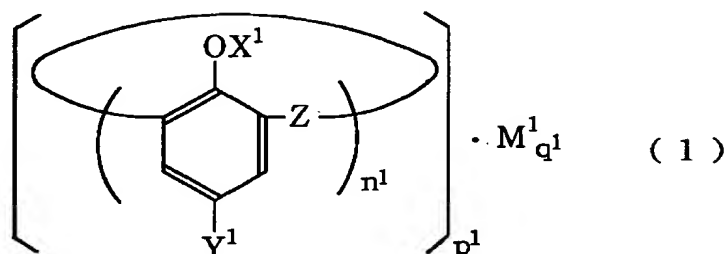
【発明の名称】 環状フェノール硫化物金属錯体及び過酸化水素の分析方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】

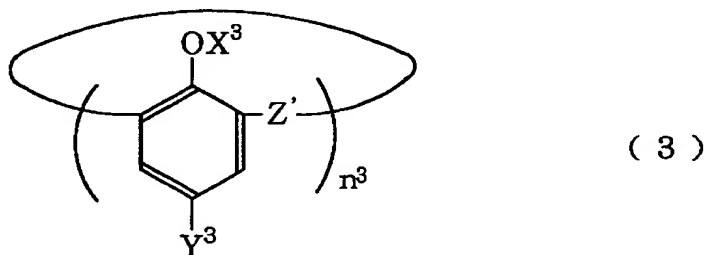


(式 (1) 中、 X^1 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^1 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。Z は S m^1 、 SO 又は SO_2 であり、 m^1 は 1～7 の整数である。 n^1 は 4～8 の整数であり、また、 M^1 は第 8 族、1A～7A 族、1B 族又は 3B 族の金属であり、 p^1 、 q^1 は組成比を表し、1以上の整数である。) で表されることを特徴とする環状フェノール硫化物金属錯体。

【請求項 2】

一般式 (3)

【化 2】



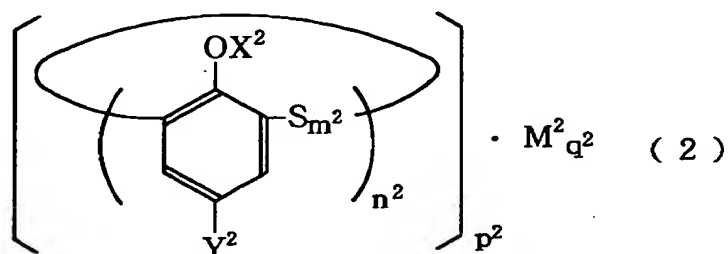
(式 (3) 中、 X^3 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^3 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、ア

ミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。 Z' は $S m^3$ 、 SO 又は SO_2 であり、 m^3 は 1～7 の整数である。 n^3 は 4～8 の整数である。) で表される環状フェノール硫化物に、第 8 族、1A～7A 族、1B 族及び 3B 族の金属から選ばれる少なくとも 1 種を接触させることにより得られることを特徴とする環状フェノール硫化物金属錯体。

【請求項 3】

一般式 (2)

【化 3】

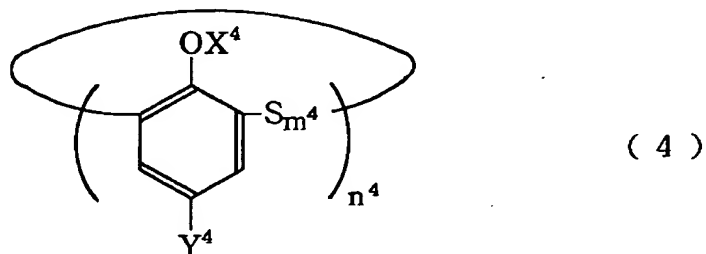


(式 (2) 中、 X^2 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^2 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基であり、 m^2 は 1～7 の整数であり、 n^2 は 4～8 の整数であり、また、 M^2 は遷移金属又は希土類金属であり、 p^2 、 q^2 は組成比を表し、1 以上の整数である。) で表される環状フェノール硫化物金属錯体から成ることを特徴とする過酸化水素による酸化反応触媒。

【請求項 4】

一般式 (4)

【化 4】



(式 (4) 中、 X^4 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基

又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^4 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基であり、 m^4 は1～7の整数であり、 n^4 は4～8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物に、遷移金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種を接触させることにより得られる環状フェノール硫化物金属錯体から成ることを特徴とする過酸化水素による酸化反応触媒。

【請求項5】

請求項3に記載された環状フェノール硫化物の Y^2 又は請求項4に記載された環状フェノール硫化物の Y^4 がスルホン酸基であり、スルホン酸基はスルホン酸又は金属、アンモニウム、低級アルキルアンモニウム、低級アルカノールアンモニウム、ピリジニウム類の塩であることを特徴とする過酸化水素による酸化反応触媒。

【請求項6】

請求項3又は請求項4に記載された過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する環状フェノール硫化物金属錯体又は固体の担体に混合又は担持させた該環状フェノール硫化物金属錯体により過酸化水素を分析することを特徴とする過酸化水素の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な環状フェノール硫化物金属錯体及び該環状フェノール硫化物金属錯体から成る過酸化水素による酸化反応触媒に関する。

また、該環状フェノール硫化物金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

過酸化水素は、紙・パルプや繊維の漂白剤、工業薬品の酸化剤及び医薬品や食品の漂白剤や殺菌剤などとして、各分野において広く利用されている。しかし、過酸化水素は、発ガン性が指摘され、また、生体では特定の酸化酵素の作用によ

り生成するため、特に臨床化学や食品化学において、定量分析の必要な物質の一つである。

過酸化水素の定量分析法としては、従来、ルミノール化学発光法、ヨウ素滴定法及び酸素電極法などが知られているが、それぞれ、試料溶液の調製法による感度への影響、共存金属イオンの定量値への影響及び分析所要時間の長さなどの問題があり、臨床化学分析や食品化学分析等では、ペルオキシダーゼの酵素反応が汎用されている。

【0003】

しかし、ペルオキシダーゼ酵素法においては、酵素は一般的に高価であり、しかも、一般試薬に比較して安定性や均一性に問題を有するため、正確な定量値を得難いという問題を抱えているといわれ、酵素に代わりうる活性を有する化合物の評価を含め、検討が進められている。

すなわち、定量性に優れた簡便な過酸化水素の定量分析方法が望まれており、また、この分析方法において利用できる、化学的安定性や物理的安定性に優れ、安価な、ペルオキシダーゼ様活性を有する分析試薬として利用できる新規な化合物が望まれているといえる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、したがって、新規な金属錯体、特に、化学的安定性や物理的安定性に優れ、簡便な方法で製造でき、安価な、各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができ、特にペルオキシダーゼ様活性を有する金属錯体を提供することにある。また、該ペルオキシダーゼ様活性を有する金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

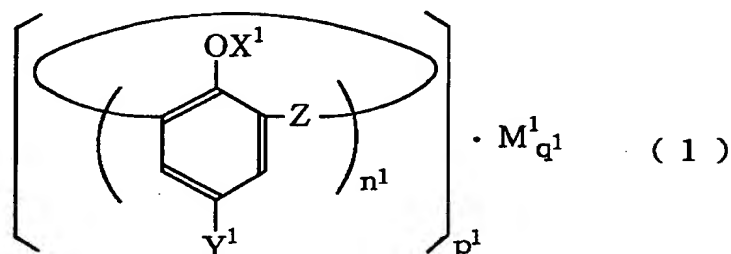
本発明者らは、先に、基本骨格にフェノール骨格を3以上含む環状フェノール硫化物群を見い出し（特開平9-227553号）、また、これらの環状フェノール硫化物群が金属、特に遷移金属や希土類金属と高い親和性を有することを見

い出した（特願平9-299594など）。

本発明者らは、この該環状フェノール硫化物の金属との高い親和性に着目し、さらに鋭意検討を進めた結果、一般式（1）

【0006】

【化5】

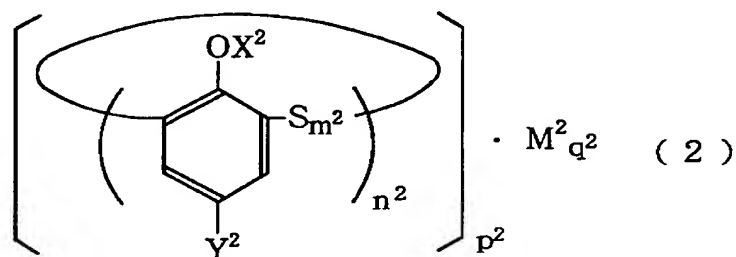


【0007】

（式（1）中、X¹は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、Y¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。ZはS_m¹、SO又はSO₂であり、m¹は1～7の整数である。n¹は4～8の整数であり、また、M¹は第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属であり、p¹、q¹は組成比を表し、1以上の整数である。）で表される環状フェノール硫化物の金属錯体を見出し、また、これらの一般式（2）

【0008】

【化6】



【0009】

（式（2）中、X²は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、Y²は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化

炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基であり、 m^2 は1～7の整数であり、 n^2 は4～8の整数であり、また、 M^2 は遷移金属又は希土類金属であり、 p^2 、 q^2 は組成比を表し、1以上の整数である。）

で表される環状フェノール硫化物金属錯体が過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、一般式（1）（式（1）中、 X^1 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^1 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。 Z は $S m^1$ 、 SO 又は SO_2 であり、 m^1 は1～7の整数である。 n^1 は4～8の整数であり、また、 M^1 は第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属であり、 p^1 、 q^1 は組成比を表し、1以上の整数である。）で表されることを特徴とする環状フェノール硫化物金属錯体を提供するものである。

また、本発明は、一般式（3）（式（3）中、 X^3 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^1 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。 Z' は $S m^3$ 、 SO 又は SO_2 であり、 m^3 は1～7の整数である。 n^3 は4～8の整数である。）で表される環状フェノール硫化物に、第8族、1A～7A族、1B族及び3B族の金属から選ばれる少なくとも1種を接触させることにより得られることを特徴とする環状フェノール硫化物金属錯体を提供するものである。

【0011】

また、本発明は、一般式（2）（式（2）中、 X^2 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^2 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基であり、 m^2 は1～7の整数であり、 n^2 は4～8の整数であり、また、 M^2 は遷移金属又は

希土類金属であり、 p^2 、 q^2 は組成比を表し、1以上の整数である。)で表されることを特徴とする、過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する環状フェノール硫化物金属錯体を提供するものである。

また、本発明は、一般式(4)(式(4)中、 X^4 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^4 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基であり、 m^4 は1~7の整数であり、 n^4 は4~8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物に、遷移金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種を接触させることにより得られる環状フェノール硫化物金属錯体から成ることを特徴とする過酸化水素による酸化反応触媒を提供するものである。

さらに、過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する該環状フェノール硫化物金属錯体又は固体の担体に混合又は担持させた過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する該環状フェノール硫化物金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】

一般式(1)中の X^1 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基である。

X^1 の炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に制限はないが、好ましくは1~6である。これらのアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、ビニル、アリル、シクロヘキシル、フェニルなどが挙げられる。

また、 X^1 のアシル基の炭素数は、1以上であれば特に制限はないが、好ましくは1~7である。アシル基の適当な具体例としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、オキサリル、マロニル、サクシニル、ベンゾイル、アクリロイル、メタクリロイル、クロトニルなどが挙げられる。

【0013】

X^1 のカルボキシアルキル基の炭素数は、2以上であれば特に制限されないが、好ましくは2～13である。カルボキシアルキル基の適当な例としては、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2CH_2COOH$ 、 $-CH(CH_3)COOH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2COOH$ 、 $-C(CH_3)_2COOH$ などが挙げられる。

X^1 のカルバモイルアルキル基の炭素数は、2以上であれば特に制限ないが、好ましくは2～13である。カルバモイルアルキル基の適当な例としては、 $-CH_2CONH_2$ 、 $-CH_2CH_2CONH_2$ 、 $-CH(CH_3)CONH_2$ 、 $-C(CH_3)_2CONH_2$ 、 $-CH_2CONH(CH_3)$ 、 $-CH_2CONHCH(CH_3)Ph$ などが挙げられる。

【0014】

これらの炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基の水素原子は、炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アシル基、アミノ基、アミド基、水酸基などの官能基により置換されていてもよい。

なお、 X^1 の炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基の炭素数が増加すると、一般に、金属との錯体形成能が低下する傾向がある。

一般式(1)において、 X^1 は1分子中に4～8個存在するが、それらの X^1 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。複数の X^1 中の水素原子以外の X^1 の存在比が高いと金属との錯体形成能が低下する場合がある。

【0015】

一般式(1)中の Y^1 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。

Y^1 の炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に制限されないが、好ましくは1～30、より好ましくは1～18である。これらの炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和炭化水素基、脂環式炭化水素基、脂環式-脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族-脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【0016】

飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*tert*-オクチル、*n*-ノニル、イソノニル、*n*-ドデシル、及びエチレンやプロピレン、ブチレンの重合物あるいはそれらの共重合物からなる基などが挙げられる。

不飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばビニル、アリル、イソプロペニル、2-ブテニル、及びアセチレンやブタジエン、イソプレンの重合物あるいはそれらの共重合物からなる基などが挙げられる。

脂環式炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシルなどが挙げられる。

脂環式-脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチルなどが挙げられる。

【0017】

芳香族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばフェニル、ナフチルなどのアリール基、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、ブチルフェニルなどのアルキルアリール基などが挙げられる。

芳香族-脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、メチルフェニルエチルなどが挙げられる。

なお、これらの炭化水素基は、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基又はニトロ基などの官能基により置換されてもよい。

また、ハロゲン化炭化水素基は、前記の Y^1 において説明した炭化水素基と同様なものにハロゲン原子が置換したものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【0018】

ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子のいずれでもよい。

アシル基は、前記の X^1 において説明したアシル基と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

水酸基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基は、それぞれの基を構成する

水素原子のうち一部又は全部が炭化水素基で置換されていてもよい。この炭化水素基は、 X^1 において説明した炭化水素基と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

また、一般式(1)中の Y^1 のスルホン酸基は、スルホン酸、又は金属、アンモニウム、低級アルキルアンモニウム、低級アルカノールアンモニウム、ピリジニウム類の塩である。

【0019】

Y^1 のスルホン酸基の金属の具体例は、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属又はカルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属などが挙げられる。

Y^1 のスルホン酸基の低級アルキルアンモニウムの具体例は、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、*n*-プロピルアンモニウム、*i*s*o*-プロピルアンモニウム、*n*-ブチルアンモニウム、*i*s*o*-ブチルアンモニウム、*sec*-ブチルアンモニウム、*tert*-ブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ジ-*n*-プロピルアンモニウム、ジ-*i*s*o*-プロピルアンモニウム、ジ-*n*-ブチルアンモニウム、ジ-*i*s*o*-ブチルアンモニウム、ジ-*sec*-ブチルアンモニウム、ジ-*tert*-ブチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0020】

Y^1 のスルホン酸基の低級アルカノールアンモニウムの具体例としては、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウムなどが挙げられる。

また、 Y^1 のスルホン酸基のピリジニウム類の具体例としては、ピリジニウム、*N*-メチルピリジニウムなどが挙げられる。

一般式(1)において Y^1 は1分子中に4~8個存在するが、それらの Y^1 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式(1)中の Z は $S m^1$ 、 SO 又は SO_2 である。

$S m^1$ はスルフィド基やジスルフィド基などのポリスルフィド基であり、 $S m^1$ の m^1 は1~7の整数であり、好ましくは1~3である。また、 SO はスルフィニル基であり、 SO_2 はスルホニル基である。

一般式 (1) 中の n^1 は、4～8 の整数である。

【0021】

一般式 (1) 中の M^1 は、第 8 族、1A～7A 族、1B 族又は 3B 族の金属である。

第 8 族の金属の具体例としては、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) が挙げられる。

第 1A 及び 2A 族のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の具体例としては、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) などが挙げられる。

第 3A～7A 族の金属の具体例としては、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re) など、さらにはランタン (La)、セリウム (Ce)、ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イットルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) などの希土類金属が挙げられる。

また、第 1B 及び 3B 族の金属としては、銅 (Cu)、銀 (Ag)、金 (Au)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl) が挙げられる。

一般式 (1) 中の p^1 、 q^1 は組成比を表し、1 以上の整数である。 p^1 、 q^1 は、金属種、環状フェノール硫化物種、溶媒種などにより、異なるが、1 対 1 である場合が多い。

【0022】

次に、一般式 (2) の環状フェノール硫化物金属錯体に関して説明する。

一般式 (2) 中の X^2 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基である。

X^2 の炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基及びカルバモイルアルキル基は、前記の X^1 において説明した炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基及びカルバモイルアルキル基と同様であり、好ましいものも同様である。

一般式(2)において、 X^2 は1分子中に4～8個存在するが、それらの X^2 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。複数の X^2 中の水素原子以外の X^2 の存在比が高いと金属との錯体形成能が低下する場合がある。

【0023】

一般式(2)中の Y^2 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。

Y^2 の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基及びスルホン酸基は、前記の Y^2 において説明した炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基及びスルホン酸基と同様であり、好ましいものも同様である。

一般式(2)において Y^2 は1分子中に4～8個存在するが、それらの Y^2 はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

【0024】

一般式(2)中の $S m^2$ はスルフィド基やジスルフィド基などのポリスルフィド基であり、 $S m^2$ の m^2 は1～7の整数であり、好ましくは1～3である。

一般式(2)中の n^2 は、4～8の整数である。

一般式(2)中の M^2 は、遷移金属又は希土類金属である。

遷移金属及び希土類金属の適当な具体例としては、第8属の鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)をはじめとして、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、カドミウム(Cd)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)

)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イットルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、金 (Au)、水銀 (Hg) などが挙げられる。

一般式 (2) 中の p^2 、 q^2 は組成比を表し、1 以上の整数である。 p^2 、 q^2 は、金属種、環状フェノール硫化物種、溶媒種などにより、異なるが、1 対 1 である場合が多い。

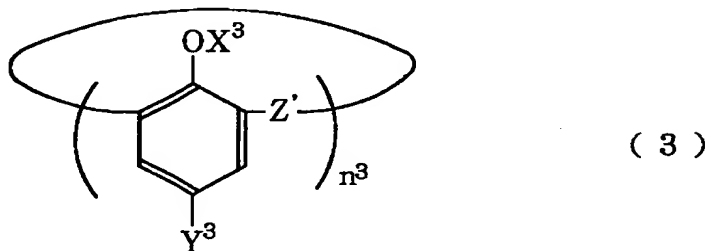
【0025】

次に、一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される環状フェノール硫化物金属錯体の製造法に関して説明する。

一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される環状フェノール硫化物金属錯体は、それぞれ一般式 (3)

【0026】

【化 7】



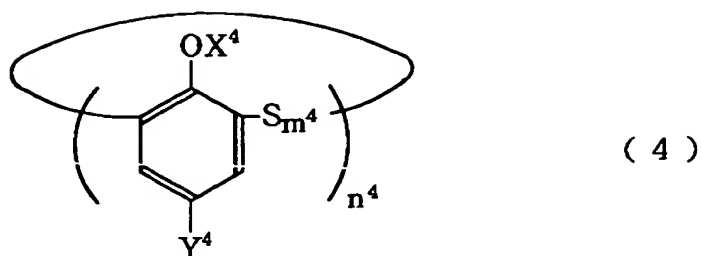
【0027】

(式 (3) 中、 X^3 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^1 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。 Z' は $S m^3$ 、 SO 又は SO_2 であり、 m^3 は 1 ~ 7 の整数である。 n^3 は 4 ~ 8 の整数である。)

又は、一般式 (4)

【0028】

【化 8】



【0029】

(式(4)中、 X^4 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^4 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基であり、 m^4 は1～7の整数であり、 n^4 は4～8の整数である。)

で表される環状フェノール硫化物に金属を接触させることにより得られる。

一般式(3)における X^3 、 Y^3 、 Z' 及び n^3 は、一般式(1)における X^1 、 Y^1 、 Z 及び n^1 とそれぞれ同様であり、好ましいものも同様である。

また、一般式(4)における X^4 、 Y^4 、 m^4 及び n^4 は、一般式(2)における X^2 、 Y^2 、 m^2 及び n^2 とそれぞれ同様であり、好ましいものも同様である。

一般式(3)の環状フェノール硫化物の製造例は、特開平9-227553号及びWO98/09959明細書に記載されている。適当な製造例としては、先ず、一般式(5)

【0030】

【化9】



【0031】

(式(5)中、 Y^0 は炭化水素基である。)

で表される4位に炭化水素基を有するアルキルフェノール類と、適当量の単体硫

黄を、適当量のアルカリ金属試薬及びアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下反応させる方法である。

アルキルフェノール類と単体硫黄の原料仕込比は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、単体硫黄が0.1グラム当量以上であり、好ましくは0.35グラム当量以上である。単体硫黄の原料仕込比の上限は特に限定されないが、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、20グラム当量以下が好ましく、特に10グラム当量以下が好ましい。

【0032】

アルカリ金属試薬としては、例えばアルカリ金属単体、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。また、アルカリ土類金属試薬としては、例えばアルカリ土類金属単体、水素化アルカリ土類金属、水酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ土類金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ土類金属などが挙げられる。

アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、0.005グラム当量以上であり、好ましくは0.01グラム当量以上である。アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量の上限は特に制限はないが、好ましくは10グラム当量以下であり、特に好ましくは5グラム当量以下である。

【0033】

生成した環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基の水素原子は、必要により、一般式(3)の水素原子以外の X^3 に転換できる。

この転換方法例は、特開平9-227553号明細書に記載されている。適当な製造例としては、環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基を、アセチルクロリドなどのアシル化剤によりアシル化する方法が挙げられる。また、環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基の水素原子をアルカリ金属に置換し、これをハロゲン化炭化水素と反応させることにより、炭化水素基に転換する方法が挙げられる。

また、生成した環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基に対して p

位の炭化水素基は、必要により、水素原子に転換できる。

【0034】

この転換方法例は、特開平 10-77282 号明細書に記載されている。適当な製造例としては、環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基に対して p 位の炭化水素基を、塩化アルミニウムなどの触媒を用いて脱炭化水素する方法が挙げられる。

一般式 (3) の水素原子及び炭化水素基以外の Y^3 に転換する方法例は、特開平 9-227553 号明細書に記載されている。適当な製造例としては、一般式 (1) の Y を水素原子とした環状フェノール硫化物に、硝酸などの適当なニトロ化剤を作用させることにより、ニトロ基に転換する方法が挙げられる。

ニトロ基は、鉄／塩酸などの適当な還元剤を用いて還元することにより、アミノ基に転換できる。また、さらに、亜硝酸ナトリウムなどを用いてジアゾ化し、これを塩酸などの存在下、塩化銅などの適当なハロゲン化剤あるいは水を作用させることにより、それぞれハロゲン基あるいは水酸基に転換できる。

【0035】

また、脱炭化水素した環状フェノール硫化物に、必要ならばルイス酸などの触媒の存在下、酸ハロゲン化物を反応させることにより、アシル基に転換する方法が挙げられる。

さらに、生成した環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基に対して p 位の炭化水素基をスルホン酸基に転換できる。この転換の方法例は、特願平 9-354073 号明細書に記載されている。適当な製造例は、環状フェノール硫化物中間体を硫酸中で懸濁、加熱攪拌する方法である。

この反応において使用する硫酸の濃度は 80% 以上にすればよいが、好ましくは 90% 以上である。

硫酸の使用量は、特に制限はないが、通常環状アルキルフェノール硫化物 1 g 当たり 5～200 ml にすればよい。

【0036】

反応温度は、70℃ 以上が好ましいが、より好ましくは 80℃ 以上である。

また、反応時間は特に制限はないが、通常 2 時間以上 30 時間以下であれば良

い。

反応終了後、反応生成物を水で希釈し、定法に従って、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアンモニウム塩、低級アルカノールアンモニウム塩、ピリジニウム類の塩を用いて塩析することにより、一般式(3)において Y^3 がスルホン酸基である環状フェノール硫化物を得ることができる。

【0037】

また、環状フェノール硫化物のスルフィド基は、一般式(3)におけるスルフィド基以外の Z' に転換できる。

この転換方法例は、WO98/09959に記載されている。適当な製造例としては、スルフィド基を過酸化水素や過ホウ酸ナトリウムなどの酸化剤を用いて酸化することにより、スルフィニル基やスルホニル基に転換する方法が挙げられる。

一般式(4)で表される環状フェノール硫化物の製造例は、スルフィド基をスルフィニル基又はスルホニル基に転換しないこと以外は、一般式(3)で表される環状フェノール硫化物の製造例と同様であり、適当な製造例も同様である。

【0038】

このようにして得られた一般式(3)又は一般式(4)で表される環状フェノール硫化物に、それぞれ金属を作用させることにより、一般式(1)又は一般式(2)で表される環状フェノール硫化物金属錯体を製造することができる。

一般式(3)及び一般式(4)で表される環状フェノール硫化物に金属を作用させる方法としては、環状フェノール硫化物と金属とを接触させる方法が挙げられる。接触させる適当な方法例としては、環状フェノール硫化物を溶解させた溶液と金属を溶解させた溶液とを、攪拌又は振とうなどにより、互いに接触させる方法が挙げられる。

一般式(3)及び一般式(4)で表される環状フェノール硫化物には、非水溶性のものと水溶性のものとがあり、環状フェノール硫化物を溶解させる溶媒としては、環状フェノール硫化物が非水溶性である場合は非水溶性の溶媒が、環状フェノール硫化物が水溶性である場合は水溶性の溶媒が挙げられる。

【0039】

非水溶性の溶媒の適当な具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、及び灯油、軽油などの鉱油が挙げられる。

また、水溶性の溶媒の適当な具体例としては、水、エタノールなどのアルコール、ピリジン、アセトンなどが挙げられる。

溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

溶媒に対する一般式(3)及び一般式(4)で表される環状フェノール硫化物の濃度は、該環状フェノール硫化物のそれぞれの溶媒への溶解度によって上限が限定される以外は、特に制限はなく、通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ M}$ である。

【0040】

一般式(3)で表される環状フェノール硫化物に作用させる金属は、第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属である。

第8族の金属の具体例としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)が挙げられる。

第1A及び2A族のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の具体例としては、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)などが挙げられる。

【0041】

第3A～7A族の金属の具体例としては、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、レニウム(Re)など、さらにはランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム

(Lu) などの希土類金属が挙げられる。

【0042】

また、一般式(4)で表される環状フェノール硫化物に作用させる金属は、遷移金属又は希土類金属である。

遷移金属及び希土類金属の適当な具体例としては、第8属の鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)をはじめとして、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、カドミウム(Cd)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、レニウム(Re)、金(Au)、水銀(Hg)などが挙げられる。

【0043】

金属を溶解させる溶媒としては、金属がハロゲン化物のような無機塩であり水溶性の場合は水が挙げられ、非水溶性の有機金属化合物などの場合は非水溶性の溶媒が挙げられる。これらの溶媒の適当な具定例としては、環状フェノール硫化物に用いる溶媒と同様なものが挙げられる。

溶媒に溶解させる金属の濃度は、特に制限はなく、 1×10^{-6} M程度でも十分に錯体形成を行うことができる。

金属水溶液のpHは、特に制限はないが、好ましくはpHが3~11である。pHが3未満に下がってゆくと、金属が環状フェノール硫化物との錯体を形成する際の形成率が低下する傾向にあり、環状フェノール硫化物との接触時間を長時間必要とするようになる。

環状フェノール硫化物と金属との錯体形成操作は、環状フェノール硫化物を溶解させた溶液と金属を溶解させた溶液との攪拌又は振とうなどにより互いに接触させることにより行われる。

攪拌、振とうの条件は、特に制限はないが、一般に、激しく振とう、攪拌を行った方が効率的である。振とうは、通常毎分100～400回程度行えばよい。

【0044】

環状フェノール硫化物を溶解させた溶媒が非水溶性である場合は、これと金属を溶解させた水溶性の溶媒と接触させることにより、生成した環状フェノール硫化物金属錯体は非水溶性の溶媒に移行する。

このようにして得られた環状フェノール硫化物と金属との錯体を含む溶液から、非水溶性の溶媒又は水溶性の溶媒を留去などの公知の方法にしたがって除去することにより、本発明の環状フェノール硫化物金属錯体をそれぞれ単離することができる。

また、単離した環状フェノール硫化物金属錯体は、必要により、再結晶することができる。再結晶は、公知の方法により、溶媒として、例えば酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、ジオキサン、トルエンなどやクロロホルム／アセトン、ベンゼン／メタノール、トルエン／エタノールなどの混合溶媒を用いて行うことができる。

【0045】

本発明の環状フェノール硫化物金属錯体は、必要により、さらに、固体の担体に混合又は担持させることができる。

過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する環状フェノール硫化物金属錯体を用いる過酸化水素の分析においては、環状フェノール硫化物金属錯体をそのまま又は溶液に溶解させて用いることができるが、固体の担体に混合又は担持して用いる方がより簡便であり有利である。

環状フェノール硫化物金属錯体を固体の担体へ混合又は担持させる方法例としては、環状フェノール硫化物金属錯体を溶解させた溶液を、固体の担体に接触させる方法が挙げられる。

【0046】

一般式(2)中の Y^2 がスルホン酸基である環状フェノール硫化物は水溶性であり、該環状フェノール硫化物を溶解させる溶媒としては、水溶性の溶媒が挙げられる。水溶性の溶媒の好適な例としては、水が挙げられる。

固体の担体としては、シリカゲル、イオン交換樹脂、ガラス、カーボン、ケイソウ土、セルロースなどが挙げられ、特に制限はないが、好ましいのは塩基性の陰イオン交換樹脂や陰イオン交換体である。

接触操作は、環状フェノール硫化物金属錯体を溶解させた溶液と固体の担体とを、振とう、攪拌などにより互いに混合させることにより行われる。振とう、攪拌の条件は特に制限はなく、混合した後静置しても構わない。

固体の担体又はこれを含む溶液とを接触させる温度は、使用する溶媒の沸点以下であれば特に制限はなく、通常室温付近で行えばよい。

【0047】

なお、環状フェノール硫化物金属錯体を固体の担体に混合又は担持させる方法としては、このように予め環状フェノール硫化物金属錯体を製造した後に、これを固体の担体と接触させてもよいが、環状フェノール硫化物を予め同様の方法で固体の担体に混合又は担持させ、その後、これに金属イオンを作用させ金属との錯形成を行ってもよい。

環状フェノール硫化物金属錯体を固体の担体に混合又は担持させて用いる場合、その環状フェノール硫化物金属錯体の含有量は、特に制限ないが、担体 1 g 当たり $1 \sim 200 \mu\text{mol}$ が好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{mol}$ が特に好ましい。

一般式 (1) で表される環状フェノール硫化物金属錯体は、各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができる。

また、一般式 (2) で表される環状フェノール硫化物金属錯体又は固体の担体に混合又は担持させた該環状フェノール硫化物金属錯体を用いることにより、過酸化水素による酸化反応の触媒として用いること、及び過酸化水素の分析を行うことができる。

【0048】

【実施例】

本発明を製造例、実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0049】

製造例 1

5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3,7}_{1^{9,13}}1^{15,19}] オクタコサー1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (I) の合成

4-tert-ブチルフェノール45. 2 gに、単体硫黄14. 4 gおよび水酸化ナトリウム3. 0 gを加え、窒素気流中、攪拌しながら、4時間かけて徐々に230℃に加熱し、さらに2時間攪拌を続けた。この間、反応で生成する水および硫化水素を除去した。反応中に留出した水は約0. 8 gであり、反応により生成した硫化水素は約6 gであった。この反応混合物を室温まで冷却し、エーテル500 mlを加え溶解させた後、1規定の硫酸水溶液で加水分解した。分液したエーテル層からエーテルを留去して得られた反応混合物を、さらにシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム) により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム/アセトンから再結晶させたところ、無色透明の結晶である環状フェノール硫化物5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1^{3,7}_{1^{9,13}}1^{15,19}] オクタコサー1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (I) 4. 32 gが得られた。

【0050】

この生成物 (I) は、一般式 (3) において、 $X^3=H$ 、 $Y^3=t-Bu$ 、 $Z'=S$ ($m^3=1$)、 $n^3=4$ である環状フェノール硫化物である。

以下に、物性を示す。

融点: 320~322℃、¹H-NMR: (δ, ppm, CDCl₃) 9. 60 (s, 4H, OH), 7. 64 (s, 8H, ArH), 1. 22 (s, 36H, C(CH₃)₃)、¹³C-NMR: (δ, ppm, CDCl₃) 155. 6, 144. 7, 136. 4, 120. 5 (Ar), 34. 2 (C(CH₃)₃), 31. 3 (C(CH₃)₃)、IR: (cm⁻¹, KRS-5) 3324 (OH), 2962 (CH)、MS: (m/z) 720 (M⁺)、元素分析値 % 理論値 for C₄₀H₄₈S₄O₄: C, 66. 62; H, 6. 71; S, 17. 79、測

定値: C, 66.37; H, 6.57; S, 17.22.

【0051】

製造例 2

25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシー-2, 8, 14, 20-テトラチア [19. 3. 1. 1^{3,7} 1^{9,13} 1^{15,19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン-5, 11, 17, 23-テトラスルホン酸ナトリウム塩 (II) の合成

製造例 1 で得られた環状フェノール硫化物 (I) 152 mg を濃硫酸 15 ml に懸濁させ、80℃に加熱し、4 時間反応させた。この反応液を放冷後、精製水で 100 ml に希釈し、未反応の環状フェノール硫化物をろ過した後、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、白色粉末 203 mg を得た。更に数回塩析を行い、25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシー-2, 8, 14, 20-テトラチア [19. 3. 1. 1^{3,7} 1^{9,13} 1^{15,19}] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン-5, 11, 17, 23-テトラスルホン酸ナトリウム塩 (II) 151 mg を得た。

【0052】

この生成物 (II) は、一般式 (4) において、 $X^4=H$ 、 $Y^4=SO_3Na$ 、 $m^4=1$ 、 $n^4=4$ である環状フェノール硫化物である。

以下に、物性を示す。

融点: 370~390℃ (分解点)、¹H-NMR: (δ, ppm, 25 mg/0.6 ml D₂O) 8.87 (s, 8H, ArH)、¹³C-NMR: (δ, ppm, 25 mg/0.6 ml D₂O) 139.30, 136.89, 129.08, 124.79 (Ar)、FAB-MS (m/z): 905 (M⁺+1)、元素分析値 % 理論値 for C₂₄H₁₂S₈O₁₆Na₄: C, 31.46; H, 2.83; S, 28.35; Na, 10.16、測定値: C, 31.2; H, 3.1; S, 28.7; Na, 10.1

【0053】

製造例 3

5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラスルフィニル [19. 3. 1. 1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (III) の合成

製造例 1 で得られた環状フェノール硫化物 (I) 1. 8 g をクロロホルム 30 ml に溶解した。このクロロホルム溶液に、30%過酸化水素水 5. 7 g を予め 100 ml の氷酢酸に溶解させた溶液を 30 分かけて室温で滴下し、さらに 24 時間室温で攪拌した。得られた反応溶液に水 150 ml を加え、クロロホルム (50 ml × 3) で抽出し、クロロホルム層を水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、得られた白色粉末 522 mg をメタノールで十分洗浄することにより、生成物 (III) を 485 g 得た。

【0054】

この生成物 (III) は、一般式 (3) において、 $X^3 = H$ 、 $Y^3 = t-Bu$ 、 $Z' = \text{スルフィニル}$ 、 $n^3 = 4$ である環状フェノールスルフィニル化合物である。

以下に、物性を示す。

融点: 210°C (分解点)、 ^1H-NMR : (δ , ppm, $Cl_2CDCDCl_2$) 9.20 (s, 4H, OH), 7.61 (s, 8H, ArH), 1.26 (s, 36H, $C(CH_3)_3$)、 $^{13}C-NMR$: (δ , ppm, $Cl_2CDCDCl_2$) 152.7, 142.4, 130.2, 128.0, 124.2, 122.8 (Ar), 34.8 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 31.4 ($C(\underline{C}H_3)_3$)、FT-IR: (cm^{-1} , KBr) 3074 (br, OH), 2960 (s, CH)、1051, 998 (s, SO)、MS: (m/z) 785 ($M^+ + 1$)、元素分析値 % 理論値 for $C_{40}H_{48}S_4O_8$: C, 61.20; H, 6.16; S, 16.34、測定値: C, 61.1; H, 6.3; S, 15.9。

【0055】

実施例 1

製造例1により得られた環状フェノール硫化物(I) (一般式(3)において、 $X^3=H$ 、 $Y^3=t-Bu$ 、 $Z'=S$ ($m^3=1$)、 $n^3=4$ である)と金属との錯体の調製

環状フェノール硫化物(I)をクロロホルムに溶解させ $1 \times 10^{-3}M$ の濃度とした溶液10mlと $MnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 及び $CoCl_2$ をそれぞれ水に溶解させ $1 \times 10^{-3}M$ の濃度とした水溶液10ml (Tris-HClで $pH=8.0$ に調整)とを30mlスクリュウバイアルに入れ、室温で24時間振とうを行った。静置した後、クロロホルム層を水層と分液し、クロロホルムを留去した。生成物は、それぞれ、白色粉末、紫色粉末及び黄緑色粉末であった。

得られた錯体(IV)、(V)及び(VI)は、一般式(1)において、 $X^1=H$ 、 $Y^1=t-Bu$ 、 $Z=S$ ($m^1=1$)、 $n^1=4$ 、 $p^1=1$ 、 $q^1=1$ 及び M^1 がそれぞれMn、Fe及びCoである環状フェノール硫化物金属錯体である。

【0056】

以下に、物性を示す。

環状フェノール硫化物Mn錯体(IV) : UV-VIS ($CHCl_3$) $\lambda_{sh} 317nm$ ($\epsilon 10100$)、 $\lambda 307nm$ ($\epsilon 11500$)、 $\lambda 297nm$ ($\epsilon 11500$)、 $\lambda 242nm$ ($\epsilon 19100$)、元素分析値 % 理論値 for $C_{40}H_{48}S_4O_4Mn$: C, 62.1; H, 6.0; S, 16.6; Mn, 7.1、測定値: C, 61.1; H, 6.0; S, 15.9; Mn, 6.8

環状フェノール硫化物Fe錯体(V) : UV-VIS ($CHCl_3$) $\lambda 500nm$ ($\epsilon 278$)、 $\lambda_{sh} 302nm$ ($\epsilon 15100$)、 $\lambda 296nm$ ($\epsilon 19000$)、元素分析値 % 理論値 for $C_{40}H_{48}S_4O_4Fe$: C, 62.0; H, 6.0; S, 16.5; Fe, 7.2、測定値: C, 61.3; H, 6.1; S, 16.1; Fe, 7.0

環状フェノール硫化物Co錯体(VI) : UV-VIS ($CHCl_3$) $\lambda 307nm$ ($\epsilon 14300$)、 $\lambda_{sh} 295nm$ ($\epsilon 11500$)、 $\lambda 244nm$ ($\epsilon 19900$)、元素分析値 % 理論値 for $C_{40}H_{48}S_4O_4Co$: C, 61.8; H, 5.9; S, 16.5; Co, 7.6、測定値: C, 61.0; H, 5.9; S, 15.9; Co, 8.0

【0057】

実施例 2

製造例 1 により得られた環状フェノール硫化物 (I) (一般式 (3) において、 $X^3=H$ 、 $Y^3=t-Bu$ 、 $Z'=S$ ($m^3=1$)、 $n^3=4$ である) と金属との錯体の調製

環状フェノール硫化物 (I) 1.0 g をトルエン 30 ml に溶解させ、これにビス (ビス (トリメチルシリル) アミド) コバルト 1.49 g をトルエン/ヘキサンに溶解させた溶液 40 ml を加え、加熱還流させた。溶媒を半分留去したところで、これにテトラヒドロフラン 20 ml を加え、冷却した。生成物は、黄緑色柱状結晶であった。

得られた錯体は、一般式 (1) において、 $X^1=H$ 、 $Y^1=t-Bu$ 、 $Z=S$ ($m^1=1$)、 $n^1=4$ 、 $p^1=1$ 、 $q^1=1$ 及び $M^1=Co$ である環状フェノール硫化物金属錯体 (VI) である。

【0058】

実施例 3

製造例 3 により得られた環状フェノールスルフィニル化合物 (III) (一般式 (3) において、 $X^3=H$ 、 $Y^3=t-Bu$ 、 $Z'=SO$ (スルフィニル)、 $n^3=4$ である) と金属との錯体の調製

環状フェノールスルフィニル化合物 (III) 50 mg をクロロホルム 2 ml に溶解させ、これにそれぞれ $MgSO_4$ 水溶液 (7.7 mg を水 1 ml に溶解させ、 $Tris-HCl$ で $pH=8.0$ に調整した) 及び $Ba(OH)_2$ 水溶液 (11 mg を水 2 ml に溶解させた) を加え、室温で 3 時間振とうした。析出物をろ別し、乾燥したところ、それぞれ 16.8 mg 及び 34.8 mg の白色粉末の生成物が得られた。

得られた錯体 (VII) 及び (VIII) は、一般式 (1) において、 $X^1=H$ 、 $Y^1=t-Bu$ 、 $Z=SO$ (スルフィニル)、 $n^1=4$ 、 $p^1=1$ 、 $q^1=1$ 及び M^1 がそれぞれ Mg 及び Ba である環状フェノールスルフィニル化合物金属錯体である。

以下に、物性を示す。

環状フェノールスルフィニル化合物Mg錯体(VII) : 元素分析値 % 理論値 for $C_{40}H_{48}S_4O_8Mg$: C, 59.5; H, 5.7; S, 15.9; Mg, 3.0、測定値 : C, 58.4; H, 5.5; S, 15.7; Mg, 2.8

環状フェノールスルフィニル化合物Ba錯体(VIII) : 元素分析値 % 理論値 for $C_{40}H_{48}S_4O_8Ba$: C, 52.2; H, 5.0; S, 13.9; Ba, 14.9、測定値 : C, 51.4; H, 4.9; S, 13.3; Ba, 14.0

【0059】

実施例4

製造例2により得られた環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II) (一般式(4)において、 $X^4=H$ 、 $Y^4=SO_3Na$ 、 $m^4=1$ 、 $n^4=4$ である)と金属との錯体及びそのイオン交換体の調製

環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II) 45.2mgを水50mlに溶解させた水溶液に、攪拌しながら、 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ を $1.0 \times 10^{-2}M$ の濃度に調整した水溶液10mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。未反応のFeイオンは、陽イオン交換樹脂(Dowex MSC-1、室町化学工業(株)製)200mgを反応溶液に加え、さらに1時間攪拌し、陽イオン交換樹脂をろ別することにより、除去した。水は、減圧下、留去した。

【0060】

得られた錯体(IX)は、一般式(2)において、 $X^2=H$ 、 $Y^2=SO_3Na$ 、 $m^2=1$ 、 $n^2=4$ 、 $p^2=1$ 、 $q^2=1$ 及び $M^2=Fe$ である環状フェノール硫化物スルホン酸のFe錯体である。

水20mlに陰イオン交換体(DEAE cellulofine-sf、生化学工業製)500mgを懸濁させた溶液に、上記の環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)の水溶液60mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌を続けた。

得られたイオン交換体をメンブランフィルターでろ別し、十分に水洗した後、

P_2O_5 上で減圧乾燥を行なった。

もともとのイオン交換体は白色であるが、得られた環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) イオン交換体は赤褐色であった。

【0061】

実施例 5

予め環状フェノール硫化物スルホン酸のイオン交換体を調製した後にこれに Fe イオンを導入させる環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IV) のイオン交換体の調製

水 20 ml に陰イオン交換体 (DEAE cellulofine-sf、生化学工業製) 500 mg を懸濁させた溶液に、攪拌しながら、製造例 2 により得られた環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩 (II) 45.2 mg を水 50 ml に溶解させた水溶液を少しずつ滴下し、さらに 1 時間攪拌した。得られたイオン交換体をメンブランフィルターでろ別し、十分に水洗した後、 P_2O_5 上で減圧乾燥を行った。

次に、水 20 ml に上記のイオン交換体 100 mg を懸濁させた溶液に、攪拌しながら、 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ を $1.0 \times 10^{-2} M$ の濃度に調整した水溶液 10 ml を少しずつ滴下し、さらに 1 時間攪拌した。得られた環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体の陰イオン交換体をメンブランフィルターでろ別し、十分に水洗した後、 P_2O_5 上で減圧乾燥を行った。

実施例 4 において調製した環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) イオン交換体と同様に赤褐色であった。

【0062】

実施例 6

環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の陰イオン交換体の過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性の評価

35 μg の過酸化水素を含む溶液 1 ml、4-aminoantipyrine (4-AAP) の 1 mg/ml 溶液 1 ml、5 mg/ml のフェノール溶液 1 ml 及び pH 緩衝液 3 ml の混合溶液に、実施例 5 で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の陰イオン交換体 20 mg を加え、室温で 1 時

間振とうした。なお、pHの範囲は3～11とし、緩衝液としては、pH=3～4では0.1Mのsodium citrate-0.1MのHClを、pH=5～9では0.1MのKH₂PO₄-0.05MのNa₂B₄O₇を、また、pH=10～11では0.05MのNa₂B₄O₇-0.05MのNa₂CO₃をそれぞれ用いて調製した。次に、反応液中の環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体のイオン交換体をメンブランフィルターでろ別した後、得られた溶液の505nmにおける吸光度を測定した。

結果を図1に示す。

この結果、pH=10付近を最大にして、環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)の陰イオン交換体の存在下、過酸化水素により4-APPとフェノールとからキノイド型色素が生成していることを示す505nmの吸収が観測された。

【0063】

実施例 7

過酸化水素の定量分析

0～100 μg/mlの過酸化水素の濃度において、pH=10として実施例6と同様の方法により、キノイド型色素の発色を505nmにおける吸収として測定した。

結果を図2に示す。

吸光度の増加と過酸化水素の量は直線関係にあり、したがって、環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)の触媒作用を用いて、過酸化水素と4-APPとフェノールとの反応で生成するキノイド型色素の生成量を505nmの吸光度を測定することにより、過酸化水素の定量分析を行うことができる。

【0064】

実施例 8

環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)の陰イオン交換体の過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性の再現性評価

環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)を繰り返して使用した以外は実施例7と同様の方法により、3回の繰り返し測定を行った。

この結果、3回ともほぼ同様の吸光度が観察された。環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体（IX）を繰り返し使用した場合でも同様の活性が再現することから、環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体（IX）は過酸化水素による酸化反応触媒としての繰り返し使用に耐えうるものである。

【0065】

【発明の効果】

本発明の環状フェノール硫化物金属錯体は、各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができ、また、過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する。本発明の過酸化水素の分析方法は、過酸化水素の定量分析を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

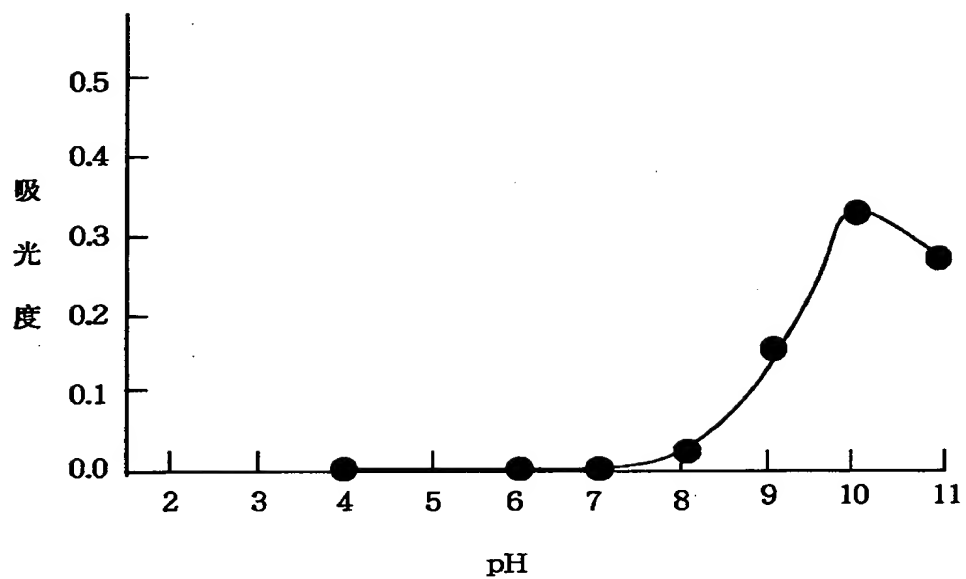
【図1】環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体（IX）の触媒作用を用いて、過酸化水素と4-APPとフェノールとの反応で生成するキノイド型色素の生成量を示す505nmの吸光度をpH毎に測定した結果を示したグラフである。

【図2】環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体（IX）の触媒作用を用いて、過酸化水素と4-APPとフェノールとの反応で生成するキノイド型色素の生成量を示す505nmの吸光度を0～100μg/mlの過酸化水素の濃度において測定した結果を示したグラフである。

【書類名】

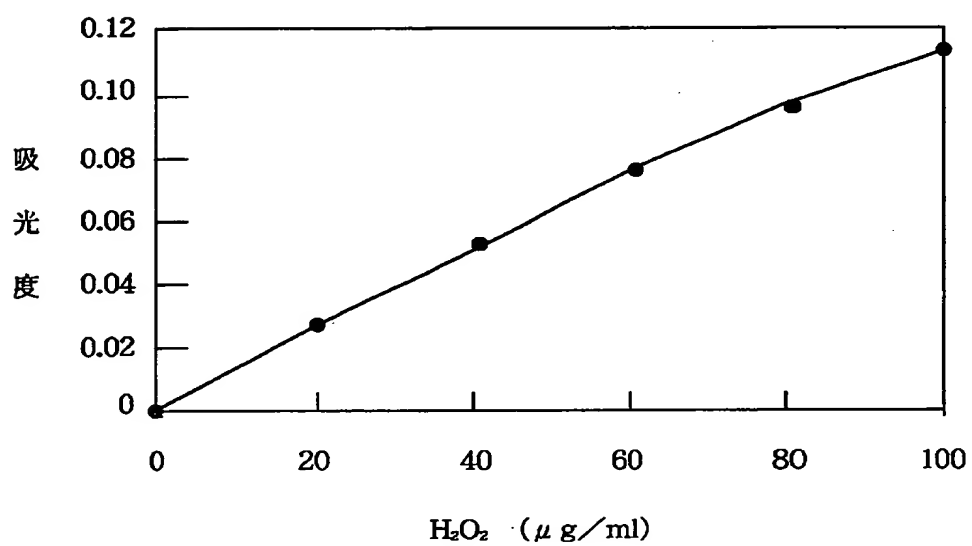
図面

【図 1】



【図 2】

Feの検量線

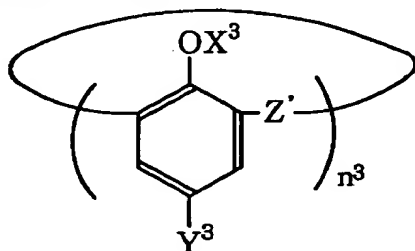


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとして使用でき、特にペルオキシダーゼ様活性を有する金属錯体およびそれを用いる過酸化水素の分析方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式で表される環状フェノール硫化物に、第 8 族、1A～7A 族、1B 族及び 3B 族の金属から選ばれる少なくとも 1 種を接触させて環状フェノール硫化物金属錯体にする。下記一般式における Z' が $S m^3$ であり、金属が遷移金属又は希土類金属である環状フェノール硫化物金属錯体を過酸化水素による酸化反応触媒とする。



(式中、 X^3 は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、 Y^1 は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基又はスルホン酸基である。 Z' は $S m^3$ 、 SO 又は SO_2 であり、 m^3 は 1～7 の整数である。 n^3 は 4～8 の整数である。)

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000130189

【住所又は居所】

東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】

株式会社コスモ総合研究所

【特許出願人】

【識別番号】

000105567

【住所又は居所】

東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】

コスモ石油株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095599

【住所又は居所】

東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 7 号 西新橋杉浦ビ
ル 3 階 折口特許事務所

【氏名又は名称】

折口 信五

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000130189]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝浦1丁目1番1号
氏 名 株式会社コスモ総合研究所
2. 変更年月日 1998年12月 8日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦四丁目9番25号
氏 名 株式会社コスモ総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105567]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝浦1丁目1番1号
氏 名	コスモ石油株式会社